

PCT

WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION  
International Bureau



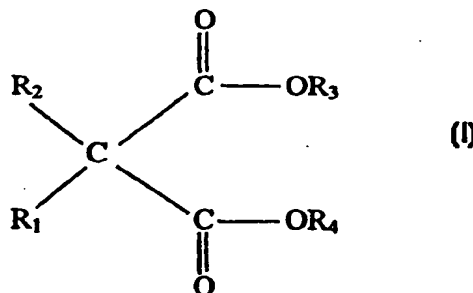
INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 6 : C08F 4/00		A2	(11) International Publication Number: WO 98/56830
			(43) International Publication Date: 17 December 1998 (17.12.98)
(21) International Application Number: PCT/EP98/03287		(81) Designated States: AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, RU, TR, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) International Filing Date: 2 June 1998 (02.06.98)			
(30) Priority Data: MI97A001350 9 June 1997 (09.06.97) IT		Published Without international search report and to be republished upon receipt of that report.	
(71) Applicant: MONTELL TECHNOLOGY COMPANY B.V. (NL/NL); Hoeksteen 66, NL-2132 MS Hoofddorp (NL).			
(72) Inventors: MORINI, Giampiero; Via Giotto, 36, I-35100 Padova (IT). BALBONTIN, Giulio; Via Ugo Bassi, 17A, I-44100 Ferrara (IT). CHADWICK, John; Via Croce Bianca, 17, I-44100 Ferrara (IT). CRISTOPORI, Antonio; Corso Berlinguer, 9, I-45030 San M. Maddalena (IT). ALBIZZATI, Enrico; Via Roma, 64, I-28041 Arona (IT).			
(74) Agent: ZANOLI, Enrico; Montell Italia S.p.A., Via Pergolesi, 25, I-20124 Milano (IT).			

(54) Title: COMPONENTS AND CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS

(57) Abstract

The present invention relates to a solid catalyst component for the polymerization of olefins  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  in which R is hydrogen or a hydrocarbyl radical with 1-12 carbon atoms, comprising a titanium compound, having at least a Ti-halogen bond and an electron donor compound supported on a Mg halide, in which said electron donor compound is selected from esters of malonic acids of formula (I), wherein  $\text{R}_1$  is H or a  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  linear or branched alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl, arylalkyl or alkylaryl group;  $\text{R}_2$  is a  $\text{C}_1\text{-C}_{20}$  linear or branched alkyl, alkenyl, cycloalkyl, aryl, arylalkyl or alkylaryl group;  $\text{R}_3$  and  $\text{R}_4$  the same or different are  $\text{C}_4\text{-C}_{20}$  linear or branched alkyl, alkylcycloalkyl, primary arylalkyl or primary alkylaryl. Said catalyst components when used in the polymerization of olefins, and in particular of propylene, are capable to give high yields and polymers having high insolubility in xylene.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2000-516987

(P2000-516987A)

(43) 公表日 平成12年12月19日 (2000. 12. 19)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 8 F 4/654

識別記号

F I

C 0 8 F 4/654

テマート\* (参考)

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

(21) 出願番号 特願平11-501487  
 (86) (22) 出願日 平成10年6月2日 (1998. 6. 2)  
 (85) 翻訳文提出日 平成11年2月2日 (1999. 2. 2)  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP98/03287  
 (87) 国際公開番号 WO98/56830  
 (87) 国際公開日 平成10年12月17日 (1998. 12. 17)  
 (31) 優先権主張番号 MI97A001350  
 (32) 優先日 平成9年6月9日 (1997. 6. 9)  
 (33) 優先権主張国 イタリア (IT)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), AU, BR, CA, CN, JP, KR, MX, NO, RU, TR

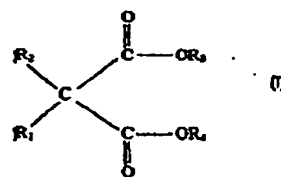
(71) 出願人 モンテル テクノロジー カンパニー ビー  
 オランダ、エムエス ホッフドルフ エヌエル-2132、フークステーン 66  
 (72) 発明者 モリーニ ジャンビエロ  
 イタリア、バドヴァ アイ-35100、ヴィア ジオット、36  
 (72) 発明者 バルボンティン ジュリオ  
 イタリア、フェラーラ アイ-44100、ヴィア ユーゴ パッシ、17エー  
 (74) 代理人 弁理士 野河 信太郎

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 オレフィンの重合用成分および触媒

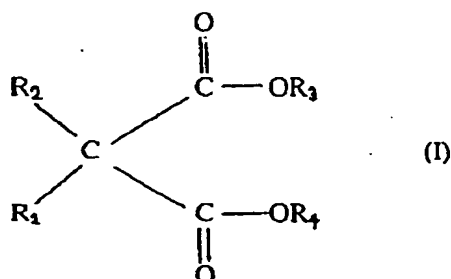
(57) 【要約】

この発明は、ハロゲン化塩上に支持され、少なくとも1-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、電子供与性化合物とからなる、オレフィン  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  [式中、Rは水素または1~12の炭素原子を有するヒドロカルビル基である] の重合用固形触媒成分に関する。その電子供与性化合物は、式 (1) [式中、 $\text{R}_1$  はHまたは  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり； $\text{R}_2$  は  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり； $\text{R}_3$  および  $\text{R}_4$  は同一または異なって  $\text{C}_1\sim\text{C}_{20}$  直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルキルシクロアルキル、第1級アリールアルキルまたは第1級アルキルアリール基である] のマロン酸エステル類から選択される。オレフィン、特にプロピレンの重合のとき使用されるその触媒成分は、キシレン中で高い不溶性を有するポリマーを高収率で与えることができる。



## 【特許請求の範囲】

1. ハロゲン化Mg上に支持され、少なくともTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、式(I)：



〔式中、R<sub>1</sub>はHまたはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり；R<sub>2</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり；R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は同一または異なってC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルキルシクロアルキル、第1級アリールアルキルまたは第1級アルキルアリールである〕のマロン酸エステル類から選択される電子供与性化合物とからなる、オレフィンCH<sub>2</sub>=CHR〔式中、Rは水素または1～12の炭素原子を有するヒドロカルビル基である〕の重合用固形触媒成分。

2. R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>が分岐状C<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基である請求項1の固形触媒成分。

3. R<sub>1</sub>がHで、R<sub>2</sub>が直鎖状もしくは分岐状C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、シ

クロアルキルまたはアリールアルキル基である請求項1の固形触媒成分。

4. R<sub>2</sub>がC<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>第2級アルキル、シクロアルキルまたはアリールアルキル基である請求項3の固形触媒成分。

5. R<sub>1</sub>がHで、R<sub>2</sub>が第1級直鎖状もしくは分岐状C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、シクロアルキルまたはアリールアルキル基である請求項1の固形触媒成分。

6. 式(I)の電子供与性化合物がジ-n-ブチル2-イソプロピル、ジイソブチル2-イソプロピル、ジネオペンチル2-イソプロピル、ジネオペンチル2

ーテトラデシルおよびジー n-ブチル 2-デシルから選択される請求項 1 の固形触媒成分。

7. ハロゲン化マグネシウムが活性型の  $\text{MgCl}_2$  である請求項 1 の固形触媒成分

8. チタン化合物が  $\text{TiCl}_4$  または  $\text{TiCl}_3$  である請求項 1 の固形触媒成分。

9. 球形、 $20 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは  $50 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$  の表面積 (B. E. T. 法による) および  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  より高い、好ましくは  $0.2 \sim 0.6 \text{ cm}^3/\text{g}$  の全多孔度 (B. E. T. 法による) を有する請求項 1 の固形触媒成分。

10. (i) 請求項 1 の固形触媒成分と、

(ii) アルキルアルミニウム化合物と、

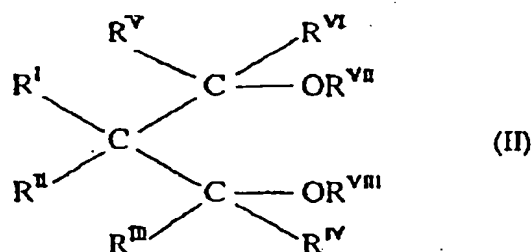
(iii) 1 種類またはそれ以上の電子供与性化合物 (外部供与体) との反応生成物からなる、

オレフィン  $\text{CH}_2=\text{CHR}$  [式中、R は水素または 1 ~ 12 の炭素原子を有するヒドロカルビル基である] の重合用触媒。

11. アルキルアルミニウム化合物 (ii) がトリアルキルアルミニウム化合物である請求項 10 の触媒。

12. トリアルキルアルミニウム化合物がトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ n-ブチルアルミニウム、トリ n-ヘキシルアルミニウム、トリ n-オクチルアルミニウムからなる群から選択される請求項 11 の触媒。

13. 外部供与体 (iii) が一般式 (II) :



[式中、 $\text{R}^{\text{I}}$  および  $\text{R}^{\text{II}}$ 、 $\text{R}^{\text{III}}$ 、 $\text{R}^{\text{IV}}$ 、 $\text{R}^{\text{V}}$  および  $\text{R}^{\text{VI}}$  は互いに同一または異なって、水素または 1 ~ 18 の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $\text{R}^{\text{VII}}$  および  $\text{R}^{\text{VIII}}$

IIIは、互いに同一または異なって、 $R^I \sim R^{VI}$ と同じ意味を有する、ただしそれらは水素ではない； $R^I \sim R^{VIII}$ 基の1また

はそれ以上は結合して環を形成してもよい]

の1,3-ジエーテル類から選択される請求項10の触媒。

14. 外部供与体 (iii) が、式 $R^aR^bSi(OR^7)^c$  [式中、 $a$ および $b$ は0～2の整数で、 $c$ は1～4の整数で、 $(a+b+c)$ の合計は4であり； $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は1～18の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である] のケイ素化合物である請求項10の触媒。

15.  $a$ が1で、 $b$ が1でかつ $c$ が2である請求項14の触媒。

16.  $R^5$ および/または $R^6$ が3～10の炭素原子を有する分岐状アルキル、シクロアルキルまたはアリール基であり、 $R^7$ が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、特にメチル基である請求項15の触媒。

17.  $a$ が0で、 $c$ が3で、 $R^6$ が分岐状アルキルまたはシクロアルキル基で、 $R^7$ がメチルである請求項14の触媒。

18. ケイ素化合物がメチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル- $t$ -ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシラン、シクロヘキシルトリメトキシシラン、 $t$ -ブチルトリメトキシシランおよびテキシルトリメトキシシランからなる群から選択される請求項16または17の触媒。

19. 請求項11の触媒存在下に行なわれるオレフィン $CH_2=CHR$  [式中、 $R$ が水素または1～12の炭素原子を有するヒドロカル

ビル基である] の (共) 重合方法。

## 【発明の詳細な説明】

## オレフィンの重合用成分および触媒

この発明は、オレフィンの重合用触媒成分、それから得られる触媒およびオレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$  [式中、Rは水素または1～12の炭素原子を有するヒドロカルビル基である]の重合におけるその触媒の使用に関する。特にこの発明は、ハロゲン化Mg上に支持され、少なくともTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、特定な式を有するマロン酸エステルから選択される電子供与性化合物とからなるオレフィンの立体特異性重合に適した触媒成分に関する。オレフィン、特にプロピレンの重合に使用されると、その触媒成分は高収率でキシレン高不溶性で表わされた高いアイソタクチック指数を有するポリマーを与えることができる。

マロン酸のいくつかのエステル類をプロピレン重合用の触媒中で内部電子供与体として使用することが当該分野で既に知られている。

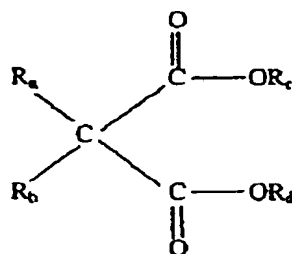
欧州特許出願第45977号において、オレフィン重合用の触媒の内部供与体としてマロン酸のエステル（ジイソブチルマロン酸ジエチル）を使用することが開示されている。欧州特許出願第86473号には、(a) アルキル化合物と、(b)  $\text{MgCl}_2$  に対し一定の反応性特性を有する電子供与性化合物と、(c)  $\text{MgCl}_2$  上に支持され、ハロゲン化Tiとマロン酸エステルを含む多くの種類のエステル化合物から選択された電子供与体とからなる固形触媒成分、とからなるオレフィン重合用の触媒が開示されている。特に、プロピレン重合用の触媒中に内部供与体としてアリルマロン酸ジエチルおよびマロン酸ジ-*n*-ブチルの使用が挙げられている。欧州特許出願第86644号より、Mg支持されたプロピレン重合用の触媒中の内部供与体としての*n*-ブチルマロン酸ジエチルおよびイソプロピル

マロン酸ジエチルの使用が知られている。そのうち、外部供与体はヘテロ環化合物またはケトンである。欧州特許第125911号には、(コ) ポリマーの製造方法が開示されている。その製造方法は、(a) ポリカルボン酸のエステルから選択された電子供与性化合物、MgおよびTiを含有する固形触媒成分と、(b) 周期表のI～III族から選択された金属の有機金属化合物と、(c)  $\text{Si-O-C}$ または $\text{Si-N-C}$

結合を有する有機ケイ素化合物とからなる触媒の存在下に少なくとも1種類のオレフィンを、任意にジオレフィンと、(共)重合することからなる。好ましいエステル化合物の例としては、メチルマロン酸ジエチル、ブチルマロン酸ジエチル、フェニルマロン酸ジエチル、ジエチルマロン酸ジエチルおよびジブチルマロン酸ジエチルが挙げられる。フェニルマロン酸ジエチルを含有する触媒の使用のみがポリプロピレンの製造において挙げられている。

しかし、上述のマロン酸エステルを使用すると経験する共通の欠点は、重合収率が低くかつ/または最終ポリマーのアイソタクチック指数が適当でないことが指摘されていた。

特開平8-157521号は、マグネシウム化合物、チタン化合物およびハロゲン化合物の反応により製造される固形触媒成分と、一般式：



〔式中、 $\text{R}_c$ および $\text{R}_d$ は同一または異なり、1～10の炭素原子を有する直鎖状または分岐状炭化水素基であり、 $\text{R}_a$ および $\text{R}_b$ は同一または異なり、1またはそれ以上の第2級または第3級炭素と3～20の炭素原子を有する飽和または環式飽和炭化水素基である〕

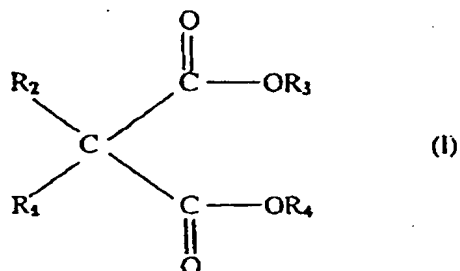
で表わされる1またはそれ以上の電子供与性化合物とを接触させることを特徴とするオレフィン重合用の固形触媒成分の製造方法に関する。

その特許出願には重合方法における触媒の収率に対する置換基 $\text{R}_c$ および $\text{R}_d$ の効果に関する指摘はない。特に、式(1)〔式中、 $\text{R}_c$ および $\text{R}_d$ は3より多い炭素原子を有する炭化水素基〕の特定な電子供与性化合物の使用については言及もされず例もあげられていない。

ここに、マロン酸の特定なエステル類を内部供与体として使用すれば、重合収率とポリマーのアイソタクチック指数のすばらしい釣り合いを提供可能な触媒成

分が得られることを驚いたことに見出した。

この発明の目的は、ゆえに、ハロゲン化Mg上に支持され、少なくともTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、式(I)：



〔式中、R<sub>1</sub>はHまたはC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり；R<sub>2</sub>はC<sub>1</sub>～C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり；R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>はC<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、シクロアルキル、アルキルシクロアルキル、第1級アリール

アルキルまたは第1級アルキルアリール基から独立して選択され、好ましくはそれらはイソブチルまたはネオペンチル基のような第1級分岐状C<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基である。R<sub>1</sub>がHのとき、R<sub>2</sub>は直鎖状もしくは分岐状C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、シクロアルキル、アリールアルキル基が好ましく、R<sub>2</sub>はC<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>第2級アルキル、シクロアルキルまたはアリールアルキル基がより好ましい〕のマロン酸エステル類から選択される電子供与性化合物とからなる、オレフィンCH<sub>2</sub>=CHR

〔式中、Rは水素または1～12の炭素原子を有するヒドロカルビル基である〕の重合用固形触媒成分を提供することである。また、特に式(I)〔式中、R<sub>1</sub>はHで、R<sub>2</sub>はC<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>第1級直鎖状もしくは分岐状アルキル、C<sub>5</sub>～C<sub>20</sub>シクロアルキル、C<sub>7</sub>～C<sub>20</sub>アリールアルキルまたはアルキルアリール基である〕の化合物も好ましい。

好ましいモノ置換されたマロン酸エステル化合物の特定な例は、ジ-n-ブチル2-イソプロピル、ジイソブチル2-イソプロピル、ジネオペンチル2-イソプロピル、ジネオペンチル2-テトラデシル、ジ-n-ブチル2-デシルである



この発明に従い触媒成分中で式 (I) の電子供与体を使用することにより、内部供与体として先行技術のマロン酸エステルを含有する触媒成分を使用して得られるものと比べて、より高い収率とポリマーのより高いアイソタクチック指数を得ることができることを見出された。

ハロゲン化マグネシウムは、チーグラナーナッタ触媒用の支持体として特許文献から広く公知である活性型の  $MgCl_2$  が好ましい。米国特許第4,298,718号および第4,495,338号は、チーグラナーナッタ触媒においてこれらの化合物を使用することを記載した最初のものである。これらの特許から、オレフィン重合用の触媒の成分中に支持体または共支持体として使用される活性型の二ハロゲン化マグネシウムは、非活性なハロ

ゲン化物のスペクトラムに現れる最も強い回折線はその強度が減少し、その強度がより強い線のそれに関してより低い角度の方向へ移動したハローによりその回折線が置き換えられたX線スペクトルに特徴がある。

この発明の触媒成分中で使用される好ましいチタン化合物は  $TiCl_4$  および  $TiCl_3$  である；さらに式  $Ti(OR)_{n-y}X_y$  [式中、 $n$  はチタンの原子価で、 $y$  は  $1 \sim n$  の数字である] の  $Ti$ -ハロアルコレートも使用できる。

固形触媒成分の製造は幾つかの方法に従い行なうことができる。

これらの一つに従い、無水状態の二塩化マグネシウム、チタン化合物および式 (I) の電子供与性化合物と一緒に、二塩化マグネシウムの活性化が起こるような条件下で粉砕する。そのようにして得られた生成物は  $80 \sim 135^\circ C$  の温度で過剰の  $TiCl_4$  で1またはそれ以上の回数処理してもよい。この処理のあと、塩化物イオンが消失するまで炭化水素溶媒で洗浄する。さらにある方法に従えば、無水状態の塩化マグネシウム、チタン化合物および式 (I) の電子供与性化合物を共粉砕して得られる生成物を1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、ジクロロメタン等のようなハロゲン化炭化水素類で処理する。この処理は1~4時間の間、 $40^\circ C$  ~ハロゲン化炭化水素の沸点の温度で行なわれる。得られた生成物は次いで一般にヘキサンのような不活性炭化水素溶媒で洗浄される。

他の方法に従うと、二塩化マグネシウムは広く公知な方法に従い前もって活性化され、次いで、式 (I) の電子供与性化合物を含有する過剰の  $\text{TiCl}_4$  溶液で  $80 \sim 135^\circ\text{C}$  で処理される。 $\text{TiCl}_4$  での処理を繰り返し、未反応の  $\text{TiCl}_4$  を除くためにその固形物をヘキサンで洗浄する。

さらにある方法は、マグネシウムアルコラートまたはクロロアルコラート（特に米国特許出願第4, 220, 554号により製造したクロロアルコラート）と、式 (I) の電子供与性化合物を含有する過剰の  $\text{TiCl}_4$  溶液との約  $80 \sim 120^\circ\text{C}$  の温度における反応からなる。

好ましい方法に従い、固形触媒成分は式  $\text{Ti}(\text{OR})_{n-y}\text{X}_y$  [式中、 $n$  はチタンの原子価で、 $y$  は  $1 \sim n$  の数字である] のチタン化合物、このましくは  $\text{TiCl}_4$  を式  $\text{MgCl}_2 \cdot p\text{ROH}$  [式中、 $p$  は  $0.1 \sim 6$  であり、 $R$  は  $1 \sim 18$  の炭素原子を有する炭化水素基である] の付加物から誘導される二塩化マグネシウムと反応させることにより製造することができる。その付加物は、付加物と非混和性な不活性炭化水素の存在下にアルコールと塩化マグネシウムを付加物の融点 ( $100 \sim 130^\circ\text{C}$ ) で攪拌下に混合することにより球 (spherical) 形で適当に製造されることができる。ついで、その乳濁液をすばやく冷却し、それにより球形粒子状の付加物を固形化させる。この方法により製造された球形の付加物の例は米国特許第4, 399, 054号に記載されている。そのようにして得られた付加物は直接  $\text{Ti}$  化合物と反応させることができ、またアルコールのモル数が一般に  $2.5$  より低く、好ましくは  $0.1 \sim 1.5$  である付加物を得るために、熱的に調整された脱アルコール化反応 ( $80 \sim 130^\circ\text{C}$ ) に前もって付してもよい。 $\text{Ti}$  化合物との反応は、付加物 (脱アルコール化されたかまたはそれ自体として) を冷  $\text{TiCl}_4$  (一般に  $0^\circ\text{C}$ ) 中に懸濁させることにより行なうことができる；その混合物は  $80 \sim 130^\circ\text{C}$  まで加熱し、この温度で  $0.5 \sim 2$  時間保つ。 $\text{TiCl}_4$  での処理は  $1$  またはそれ以上の回数行なうことができる。式 (I) の電子供与性化合物を  $\text{TiCl}_4$  での処理中に添加してもよい。電子供与性化合物での処理は  $1$  またはそれ以上の回数行なうことができる。

球形の触媒成分の製造は例えば欧州特許出願第395083号、第553805号、第553806号に記載されている。

上述の方法により得られる固形触媒成分は、一般に $20\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $50\sim 400\text{m}^2/\text{g}$ の表面積(B. E. T. 法による)および $0.2\text{cm}^3/\text{g}$ より高い、好ましくは $0.2\sim 0.6\text{cm}^3/\text{g}$ の全多孔度(B. E. T. 法による)を

示す。

この発明の固形触媒成分を製造するためのさらなるある方法は、マグネシウムジアルコキシドまたはジアリールオキシドのようなマグネシウムジヒドロカルビルオキシド化合物を $\text{TiCl}_4$ の芳香族炭化水素(トルエン、キシレン等のような)溶液で $80\sim 130^\circ\text{C}$ の温度でハロゲン化することからなる。 $\text{TiCl}_4$ の芳香族炭化水素溶液での処理は、1またはそれ以上の回数繰り返すことができ、式(I)の電子供与性化合物を1またはそれ以上の回数のこれらの処理中に添加してもよい。

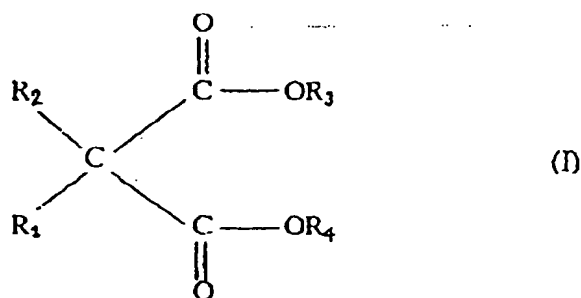
これらの製造方法のいずれにおいても、式(I)の望ましい電子供与性化合物はそれ自体として添加してもよく、または別の方法として、例えばエステル化、エステル交換等のような公知の化学反応により望ましい電子供与性化合物に変換可能な適当な前駆体を使用することによりその場で得られることもできる。一般に、式(I)の電子供与性化合物は $\text{MgCl}_2$ に関して $0.01\sim 1$ 、好ましくは $0.05\sim 0.5$ のモル比で使用される。

この発明による固形触媒成分は、それらを公知の方法により有機アルミニウム化合物と反応させることによりオレフィン重合用触媒に変換される。

特に、この発明の目的は、

(i) 活性型のハロゲン化Mg上に支持された、少なくともTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、

式(I)：



〔式中、 $\text{R}_1$ はHまたは $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり； $\text{R}_2$ は $\text{C}_1 \sim \text{C}_{20}$ 直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり； $\text{R}_3$ および $\text{R}_4$ は $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ 直鎖状もしくは分岐状アルキル、シクロアルキル、アルキルシクロアルキル、第1級アリールアルキルまたは第1級アルキルアリールから独立して選択され；好ましくはそれらはイソブチルまたはネオペンチル基のような第1級分岐状 $\text{C}_4 \sim \text{C}_{20}$ アルキル基である。 $\text{R}_1$ がHのとき、 $\text{R}_2$ は直鎖状もしくは分岐状 $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ アルキル、シクロアルキル、アリールアルキル基が好ましく、 $\text{R}_2$ は $\text{C}_3 \sim \text{C}_{20}$ 第2級アルキル、シクロアルキルまたはアリールアルキル基がより好ましい〕のマロン酸エステル類から選択される電子供与性化合物とからなる固形触媒成分と、

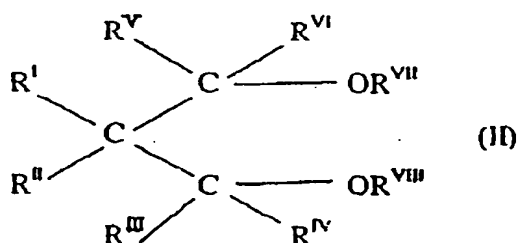
(ii) アルキルアルミニウム化合物と、

(iii) 1種類またはそれ以上の電子供与性化合物（外部供与体）との反応生成物からなる、オレフィン $\text{CH}_2=\text{CHR}$ 〔式中、Rは水素または1～12の炭素原子を有するヒドロカルビル基である〕の重合用の触媒である。

アルキル-Al化合物 (ii) は例えばトリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリ-n-ブチルアルミニウム、トリ-n-ヘキシルアルミニウム、トリ-n-オクチルアルミニウムのようなトリアルキルアルミニウム化合物から選択されるのが好ましい。トリアルキルアルミニウムとハロゲン化アルキルアルミニウム、アルキルアルミニウムヒドリドまたは $\text{AlEt}_2\text{Cl}$ および $\text{AlEt}_3\text{Cl}_3$ のようなアルキルアルミニウムセスキクロライドとの混合物を使用することも可能

である。

外部供与体 (iii) は式 (I) の内部供与体と同じ種類でも、異なってもよい。適当な外部電子供与性化合物にはエーテル類、エステル類、アミン類、ヘテロ環式化合物、特に2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、ケトン類および一般式 (II) :



[式中、 $R^I$ および $R^{II}$ 、 $R^{III}$ 、 $R^{IV}$ 、 $R^V$ および $R^{VI}$ は互いに同一または異なって、水素または1～18の炭素原子を有する炭化水素基であり、 $R^{VII}$ および $R^{VIII}$ は、互いに同一または異なって、 $R^I \sim R^{VI}$ と同じ意味を有する、ただしそれらは水素ではない； $R^I \sim R^{VIII}$ 基の1またはそれ以上は結合して環を形成してもよい]

の1,3-ジエーテル類が含まれる。

式 $R_a^5 R_b^6 Si(OR^7)^c$  [式中、 $a$ および $b$ は0～2の整数で、 $c$ は1～

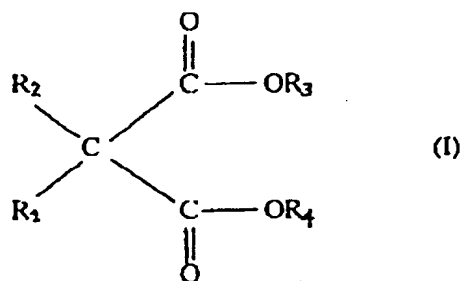
4の整数で、 $(a+b+c)$ の合計は4であり； $R^5$ 、 $R^6$ および $R^7$ は1～18の炭素原子を有するアルキル、シクロアルキルまたはアリール基である]のケイ素化合物の中から選択された外部供与体が特に好ましい。 $a$ が1で、 $b$ が1でかつ $c$ が2であるケイ素化合物が特に好ましい。この好ましい種類の化合物の中で、 $R^5$ および/または $R^6$ が3～10の炭素原子を有する分岐状アルキル、シクロアルキルまたはアリール基で、 $R^7$ が $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、特にメチル基である化合物が特に好ましい。そのような好ましいケイ素化合物の例としては、メチルシクロヘキシルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、メチル-*t*-ブチルジメトキシシラン、ジシクロペンチルジメトキシシランが挙げられる。さらに、 $a$ が0で、 $c$ が3で $R^6$ が分岐状アルキルまたはシクロアルキル基で $R^7$ がメチルであるケイ素化合物も好ましい。そのような好ましいケイ素化合物の例はシクロヘ

キシルトリメトキシシラン、*t*-ブチルトリメトキシシランおよびテキシルトリメトキシシランである。

電子供与性化合物 (iii) は有機アルミニウム化合物とその電子供与性化合物 (iii) のモル比が0.1~500、好ましくは1~300、より好ましくは3~100になるような量で使用される。先に示したように、オレフィン、特にプロピレンの(共)重合で使用されると、この発明の触媒により、高収率で、高いアイソタクチック指数(高いキシレン不溶性X. I. で表わされる)を有するので、優れた特性の釣り合いを示すポリマーを得ることができる。この以下に報告する比較実施例から分かるとおり、当該分野で知られたマロン酸エステル化合物を内部電子供与体として使用することにより収率および/またはキシレン不溶性の観点で悪い結果を与え、それにより特性の釣り合いが全く不十分になることから考えると、このことは特に驚くべきことである。

ゆえに、この発明のさらなる目的は、

(i) 活性型のハロゲン化Mg上に支持された、少なくともTi-ハロゲン結合を有するチタン化合物と、式(I)：



〔式中、R<sub>1</sub>はHまたはC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり；R<sub>2</sub>はC<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルケニル、シクロアルキル、アリール、アリールアルキルまたはアルキルアリール基であり；R<sub>3</sub>およびR<sub>4</sub>は同一または異なって、C<sub>4</sub>~C<sub>20</sub>直鎖状もしくは分岐状アルキル、アルキルシクロアルキル、第1級アリールアルキルまたは第1級アルキルアリール基であり；好ましくはそれらはイソブチルまたはネオペンチル基のような第1級分岐状

C<sub>4</sub>～C<sub>20</sub>アルキル基である。R<sub>1</sub>がHのとき、R<sub>2</sub>は直鎖状もしくは分岐状C<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>アルキル、シクロアルキル、アリールアルキル基が好ましく、R<sub>2</sub>はC<sub>3</sub>～C<sub>20</sub>第2級アルキル、シクロアルキルまたはアリールアルキル基がより好ましい]のマロン酸エステル類から選択される電子供与性化合物とからなる固形触媒成分と、

(ii) アルキルアルミニウム化合物と

(iii) 1種類またはそれ以上の電子供与性化合物（外部供与体）

との反応の生成物からなる触媒の存在下に行なわれるオレフィンCH<sub>2</sub>=CHR〔式中、Rは水素または1～12の炭素原子を有するヒドロカ

ルビル基である〕の（共）重合方法である。

その重合方法は、例えば不活性炭化水素溶媒を希釈剤として使用するスラリー重合または反応媒体として液体モノマー（例えばプロピレン）を使用する塊重合のような公知の技術に従い行なうことができる。さらに、1またはそれ以上の流動床または機械的に攪拌された床反応器内で行なう気相中での重合方法を行なうことが可能である。

重合は一般に20～120℃、好ましくは40～80℃の温度で行なわれる。重合が気相で行なわれるとき、作業気圧は一般に0.5～10MPa、好ましくは1～5MPaである。塊重合において、作業圧力は一般に1～6MPa、好ましくは1.5～4MPaである。水素または連鎖移動剤として働くことのできる他の化合物をポリマーの分子量を調節するために使用してもよい。

以下の実施例はこの発明をよりよく説明するためのもので、限定するものではない。

#### 評価

この発明で使用される式（I）のマロン酸エステルは、ドイツ特許第2822472号の実施例1に記載されているように相当するマロン酸ジエチルをエステル変換することにより製造することができる。マロン酸ジエチルは例えばJ. March（“Advanced Organic Chemistry” 第4版、1992年、464～468頁）により記載されているような公知化学合成に従い製造できる。

### プロピレンの一般的な重合方法

窒素気流で1時間70℃で浄化した4リットルのオートクレーブ中で、10mgの固形触媒成分、7mmolの $\text{AlEt}_3$ および0.35mmolのジシクロペンチルジメトキシシランを含む80mlの無水ヘキサンをプロピレン気

流中へ30℃で導入した。オートクレーブを閉じ、3NLの水素を加え、次いで攪拌下に1.2Kgの液体プロピレンを供給した。温度を5分間で70℃に上昇させ、この温度で2時間重合を行なった。未反応のプロピレンを除去し、ポリマーを取り出し、真空下に3時間70℃で乾燥し、次いで秤量し、*o*-キシレンで分画して25℃におけるキシレン不溶性 (X. I.) 画分の量を測定した。

### X. I. の測定

2.5 g のポリマーを250mlの*o*-キシレン中に135℃で30分間攪拌下に溶解させ、次いで溶液を25℃に冷却し、30分後に不溶性ポリマーをろ過した。得られた溶液を窒素気流中で蒸発させ、残渣を乾燥し秤量して溶解性ポリマーの割合、次いで、その差によりX. I. %を測定した。

### 実施例

#### 実施例 1～4

#### 固形触媒成分の製造

窒素で浄化した500mlの4つ口丸底フラスコ中に、225mlの $\text{TiCl}_4$ を0℃で導入した。攪拌中に、10.3 g の微小球状 (microspheroidal) の $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (米国特許第4,399,054号の実施例2に記載の通り、ただし10,000の代わりに3,000rpmで行なって製造した付加物の部分的熱的脱アルコール化により得られた) を添加した。フラスコを40℃に加熱し、9mmolのマロン酸エステルをそこへ加えた。温度を100℃に上昇させて2時間保持し、次いで攪拌を中止し、固形生成物を落着かせて上澄み液を吸い上げた。

200mlの新鮮な $\text{TiCl}_4$ を加え、その混合物を120℃で1時間反応させ、ついで上澄み液を吸い上げた。固形物を60℃の無水ヘキサンで6

回洗浄し(6x100ml)、次いで真空下に乾燥した：使用したマロン酸エステル、固



形触媒成分中に含有されたTi (wt%) およびマロン酸エステル (wt%) の量は、表 1 に報告している。重合結果は表 2 に報告している。

#### 比較実施例5～7

##### 固形触媒成分の製造

触媒成分は実施例 1～4 と同じ方法で製造した。ただし式 (II) とは異なるマロン酸エステルを使用した。使用したマロン酸エステル、固形触媒成分中に含有されたTi (wt%) およびマロン酸エステル (wt%) の量は、表 1 に報告している。重合結果は表 2 に報告している。

#### 実施例 8

実施例 3 に記載の同じ装置および同じ種類と量の試薬を使用して、固形触媒成分を製造した。ただし、2-イソプロピルマロン酸ジネオペンチル (9mmol) を  $\text{TiCl}_4$  との 2 回目の処理の最中に添加し、200ml の新鮮な  $\text{TiCl}_4$  での 3 回目の処理を  $120^\circ\text{C}$  で 1 時間行なった。

固形成分含量: Ti=3.5wt%、2-イソプロピルマロン酸ジネオペンチル=6.3wt%、2-イソプロピルマロン酸エチルネオペンチル=4.7wt%、2-イソプロピルマロン酸ジエチル=0.7wt%。

固形成分は上述の方法でプロピレンを重合するのに使用され、以下の結果が得られた:

収率=41.1KgPP/gCat ;

X. I. =97.1%。

#### 比較実施例 9

実施例 8 を 2-イソプロピルマロン酸ジネオペンチルの代わりに 2-イソプロピルマロン酸ジエチルを使用して繰り返し替えた。

固形成分含量: Ti=3.2wt%、2-イソプロピルマロン酸ジエチル

=12.9wt%。

固形成分は上述の方法でプロピレンを重合するのに使用され、以下の結果が得られた:

収率=20.4kgPP/gCat ;

X. I. =96.8%。

#### 実施例10

実施例2に記載の同じ装置および同じ種類と量の試薬を使用して、固形触媒成分を製造した。ただし、2-イソプロピルマロン酸ジイソブチル (9+9mmol) を  $\text{TiCl}_4$  での第1回目と第2回目の処理の時添加し、200mlの新鮮な  $\text{TiCl}_4$  での第3回目の処理を120℃で1時間行なった。

固形成分含量:  $\text{Ti}$ =3.1wt%、2-イソプロピルマロン酸ジイソブチル=3.3wt%、2-プロピルマロン酸エチル-イソブチル=6.6wt%、2-イソプロピルマロン酸ジエチル=3.1wt%。

固形成分は上述の方法でプロピレンを重合するのに使用され、以下の結果が得られた:

収率=36.3KgPP/gCat ;

X. I. =97.6%。

#### 比較実施例11

実施例10を2-イソプロピルマロン酸ジイソブチルの代わりに2-イソプロピルマロン酸ジエチルを使用して繰り返した。

固形成分含量:  $\text{Ti}$ =2.8wt%、2-イソプロピルマロン酸ジエチル=18.5wt%。

固形成分は上述の方法でプロピレンを重合するのに使用され、以下の結果が得られた:

収率=19.2KgPP/gCat ;

X. I. =97.0%。

#### 実施例12

窒素で浄化した500mlの4つ口丸底フラスコ中に、250mlのo-キシレン/ $\text{TiCl}_4$  混合物(1/1容量)を0℃で導入した。攪拌中に、米国特許第5,081,087号の実施例

“f”に記載のようにして得られたマグネシウムジ(3-メトキシフェノキシド) 10gを添加した。そのフラスコを40℃に熱し、6.2mmolの2-イソプロピルマロン酸ジネオペンチルを添加した。その温度を110℃に上昇させて1時間保持し、次いで攪拌を中止して固形生成物を落ち着かせて、上澄み液を吸い上げた。

250mlの新鮮なo-キシレン/ $\text{TiCl}_4$ 混合物を加え、その混合物を110℃で30分間反応させ、次いで上澄み液を吸い上げた。この処理を再び繰り返し、次いで固形物を60℃の無水ヘキサンで6回洗浄し(6 x 100ml)、真空下に乾燥した。

固形成分含量:  $\text{Ti}$ =3.6wt%、2-イソプロピルマロン酸ジネオペンチル=13.3wt%。

固形成分は上述の方法でプロピレンを重合するのに使用され、以下の結果が得られた:

収率=44.5kgPP/gCat;

X. I. =97.1%。

上記から分かるように、この発明の触媒成分中に式(I)のマロン酸エステル類を使用すると、先行技術のマロン酸エステルを含有する触媒成分を使用して得られるのに関して、より高い収率でより高度にアイソタクチックなポリマーを得ることができる。実際、重合収率に関して $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ の影響を比較したとき、2-イソプロピルマロン酸ジエチル(比較実施例6)から2-イソプロピルマロン酸ジ-n-ブチル(実施例1)に変更すると、収率は22.5kgPP/gCatから40.7kgPP/gCatに増加し

た。驚いたことに、この結果はマロン酸エステル( $\text{R}_2$ は水素とは異なる)の2位に少なくとも一つの置換基があり、 $\text{R}_3$ と $\text{R}_4$ が上記の通りであるときのみ達成される。このことはマロン酸ジエチル(比較実施例5)からマロン酸ジ-n-ブチル(比較実施例4)に変更することにより重合収率が似ている(13.1kgPP/gCat対11.9kgPP/gCat)ことにより確認される。ゆえに、少なくとも $\text{R}_2$ はHとは異なることが重要である。

表 1

固形触媒成分製造		固形触媒成分組成		
実施 例 番号	マロン酸エステルの 種類	Ti wt %	マロン酸エステル	
			種類	wt %
1	ジ-n-ブチル2- イソプロピル	3. 6	ジ-n-ブチル2- イソプロピル	1. 2
			n-ブチル-エチル 2-イソプロピル	3. 9
			ジエチル2-イソプ ロピル	4. 7
2	ジイソブチル2-イ ソプロピル	3. 7	ジイソブチル2-イ ソプロピル	1. 3
			イソブチル-エチル 2-イソプロピル	4. 8
			ジエチル2-イソプ ロピル	3. 5
3	ジネオペンチル2- イソプロピル	3. 7	ジネオペンチル2- イソプロピル	3. 5
			ネオペンチル-エチ ル2-イソプロピル	6. 4
			ジエチル2-イソプ ロピル	1. 1
4	ジネオペンチル2- メチル	3. 6	ジネオペンチル2- メチル	0. 8
			ネオペンチル-エチ ル2-メチル	7. 6
			ジエチル2-メチル	3. 0
比較 実施 例 5	ジ-n-ブチル	2. 4	ジ-n-ブチル	2. 0
			n-ブチル-エチル	6. 2
			ジエチル	5. 6
比較 実施 例 6	ジエチル	3. 3	ジエチル	10. 8
比較 実施 例 7	ジエチル2-イソプ ロピル	3. 1	ジエチル2-イソプ ロピル	11. 2

表 2

实施例	収率 KgPP/gCat	X. I. %
1	40.7	96.7
2	43.5	97.0
3	50.0	96.9
4	31.2	96.2
比較实施例 5	11.9	92.6
比較实施例 6	13.1	92.0
比較实施例 7	22.5	96.5

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.  
PCT/EP 98/03287

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08F4/651 C08F4/654 C08F10/00 C08F4/647		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08F		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 086 473 A (MONTEDISON SPA ;MITSUI PETROCHEMICAL IND (JP)) 24 August 1983 cited in the application see example 4	1-19
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 125, no. 16, 14 October 1996 Columbus, Ohio, US; abstract no. 196703, XP002083640 see abstract	1-19
A	& JP 08 157521 A (SHOWA DENKO KK) 18 June 1996 cited in the application	1-19
A	DD 226 876 A (DRESDEN ARZNEIMITTEL) 4 September 1985 see examples 1,4	1-5
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "S" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
9 November 1998		16/12/1998
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Van Golde, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Application No.

PCT/EP 98/03287

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	LOCATELLI P: "ZIEGLER-NATTA CATALYSTS: NO END IN SIGHT TO INNOVATION" TRENDS IN POLYMER SCIENCE, vol. 4, no. 10, October 1996, pages 326-329, XP000625975 see the whole document	1-19
A	EP 0 360 491 A (MITSUI PETROCHEMICAL IND) 28 March 1990	1-19
A	see page 5, line 27 - page 5, line 29	1-9
A	see page 7, line 47 - page 9, line 49	10-19

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

 Internu .application No  
 PCT/EP 98/03287

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0086473 A	24-08-1983	AU 561820 B	21-05-1987
		AU 1128583 A	18-08-1983
		BR 8300673 A	08-11-1983
		CA 1211099 A	09-09-1986
		GR 77923 A	25-09-1984
		IN 161721 A	23-01-1988
		JP 8016124 B	21-02-1996
		JP 58145707 A	30-08-1983
		JP 2693707 B	24-12-1997
		JP 6192316 A	12-07-1994
		PT 76225 B	27-02-1986
		US 4904628 A	27-02-1990
		US 4522930 A	11-06-1985
DD 226876 A	04-09-1985	NONE	
EP 0360491 A	28-03-1990	JP 2077407 A	16-03-1990
		JP 2677395 B	17-11-1997
		CA 1334841 A	21-03-1995
		CN 1042156 A,B	16-05-1990
		DE 68911812 D	10-02-1994
		DE 68911812 T	14-04-1994
		ES 2062025 T	16-12-1994
		US 4990477 A	05-02-1991
		US 5247031 A	21-09-1993
		JP 2167312 A	27-06-1990
		JP 2795476 B	10-09-1998



---

フロントページの続き

- (72)発明者 チャドウィック ジョン  
イタリア、フェラーラ アイー44100、ヴ  
ィア クロース ビアンカ、17
- (72)発明者 クリストフォリー アントニオ  
イタリア、サン エム、マドレーナ アイ  
ー45030、コルソ ベルリンギュー、9
- (72)発明者 アルビツァティ エンリコ  
イタリア、アローナ アイー28041、ヴィ  
ア ローマ、64